



TITLE:

Ammonium bisulfateの相転移系列 (物性研短期研究会「間接型強導電 性と構造相転移」報告)

AUTHOR(S):

相津, 敬一郎

CITATION:

相津, 敬一郎. Ammonium bisulfateの相転移系列(物性研短期研究会「間接型強導電性と構造相転移」報告). 物性研究 1974, 22(4): 407-408

ISSUE DATE:

1974-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88812>

RIGHT:

中で最初に発散する方向に結晶は自発分極を持つことである。 \hat{X}^α の方向が結晶の x , y , z 軸と任意の角をなしているとしても, この異常は結晶の1つの軸でのみ起り, そのとき, 他の軸の方向に異常の cosine 成分が観測されることはない。また三井理論では μ^{α_0} , etc. の存在が net の分極 μ_{B_3} の発現に関与するが (17) を見ると, その可能性はなくなる。三井理論を導くためには, 更に α 点と β 点, γ 点と δ 点, の組を強く結ぶことが必要である。また $\mu^{\alpha_0} = 0$ の結晶で A-susceptibility が発散する model を考えると, 対称の変化しない2次の相転移が可能になるように思われる。

Ammonium bisulfate の相転移系列

日立中研 相 津 敬 一 郎

論文 Pepinsky, Vedam, Hoshino and Okaya : Phys. Rev. 111 (1958) 1508 によれば, NH_4HSO_4 は, 温度を下げて行くとき, $B2_1/a \rightarrow Ba \rightarrow B1$ なる空間群の変化を伴う相転移をなす。これら3相のどれも擬似斜方である。 Ba 相は強誘電的, 他の2相は非強誘電的である。 $B2_1/a$ 相 - Ba 相間転移は2次, Ba 相 - $B1$ 相間転移は1次である。特に後者の転移は温度履歴が大きく, 非常に断絶的である。

筆者の研究の結果, 以下のことが推断される。 NH_4HSO_4 の真の原型相 (prototypic phase) は空間群 Pmmn に属し, その単位胞のパラメータ a_0, b_0, c_0 は $B2_1/a$ 相の単位胞のパラメータ a, b, c と $4a_0 \simeq a, b_0 \simeq b, 2c_0 \simeq c$ なる関係にある。 $B2_1/a$ 相および Ba 相はこの Pmmn 相から誘導されたフェロ相 (ferroic phases) である。相転移系列 $\text{Pmmn} \rightarrow B2_1/a \rightarrow Ba$ はある一対の共役な格子振動モードの相継ぐ不安定性によって惹き起こされる。これらモードの座標 Q, Q^* (星印は複素共役を意味する) の, 原型空間群の各要素に対する変換性が確定された。 Q モードの波ベクトルは $(1/4, 0, 1/2)$, Q^* モードの波ベクトルは

$-1/4, 0, 1/2$) である。転移 $Pmmn \rightarrow B2_1/a$ は上記ソフトモードの振幅の変動に対する不安定性に基因する。相転移後は、 Q_s (脚符 s は “spontaneous” の頭字) は $\theta + M\pi/4$ なる位相をもつ。ただし θ はある定数 (未定位相部分), M は任意の整数である; M が偶か奇かは 2 個の異なる配向状態の各々に対応する。転移 $B2_1/a \rightarrow Ba$ は上記ソフトモードの位相の変動に対する不安定性に基因する。相転移後は、 Q_s の位相はもはや $\theta + M\pi/4$ に留まらないで $\pm\zeta_c/8$ ($0 < \zeta_c < \pi$) だけズレを起こす。 ζ_c は温度の下降につれて増大する。 T 対 ϵ_c 曲線が $B2_1/a - Ba$ 転移点附近でキュリー・バイス則に従うという観測事実は上記位相不安定性から理論的に自然に出てくる。最後に、 Bi 相は Ba 相、 $B2_1/a$ 相と homophone でない (すなわち Ba 相、 $B2_1/a$ 相と同じソフトモードのどんな凝縮からも生じない) ことが理論的に結論される。この homophone でないことが、なぜ転移 $Ba \rightarrow Bi$ は転移 $B2_1/a \rightarrow Ba$ に比べて遙かに断絶的と観測されたかを理解させるであろう。

なお、以上の詳細は論文 K.Aizu: J. Phys. Soc. Japan 36 (1974) 937 にまとめられた。

ソフト・フォノンと伝導電子

京大理 松原武生

特定研究「物性の制限」の一環として開かれた研究会「電気分極と電気伝導」で、Ge-Te 系強誘電体のレビューをした際いくつかの問題点が浮び上って来た。それらを要約すると、

(1) Ge-Te, SmTe, PbTe 等は狭いギャップをもつ半導体に属するが、資料の作り方に依存して多量の伝導電子又は正孔を含み縮退した半導体でもある。中性子非弾性散乱によるフォノンの分散曲線は LO モードと TO モードの長波長極限值が著しく接近していて、Lyddane-Sachs-Teller の法則が破れているが、これは LO, TO プラズモンの相互作用によると見られる。TO をソフト化するとき LO, TO, プラズモンの